



Abdushukur G'OFUROV,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: syntagma94@gmail.com, ORCID: 0009-0009-2253-6248
Zulayho SMANOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d.
Dilafruz AZIMOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti

Na основе рецензии профессора, д.х.н ТерГУ Ш.А.Касимова

SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF TITANIUM (IV) IONS USING CONGO RED REAGENT IMMOBILIZED ON SILK FIBROIN FIBER

Annotation

The sorption-spectroscopic determination of titanium (IV) ions using Congo red reagent immobilized on silk fibroin fiber was investigated. It was established that optimal complexation occurs in an acetate buffer solution at pH=4.6. The maximum light absorption of the complex was recorded at $\lambda=575$ nm. A linear dependence of optical density on Ti(IV) concentration is observed in the range of 0.9–1.3 $\mu\text{g/L}$. The presence of a Ti-O bond in the complex structure was confirmed by IR spectroscopy in the 600–500 cm^{-1} region. The developed technique ensures high accuracy and rapidity in the analysis of trace amounts of titanium.

Keywords: titanium (IV), congo red, sorption spectroscopy, silk fibroin, titanium complex, reagent immobilization.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТИТАНА (IV) С ПОМОЩЬЮ РЕАГЕНТА КОНГО КРАСНЫЙ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ВОЛОКНО ШЕЛКОВОГО ФИБРОИНА

Аннотация

Исследовано сорбционно-спектроскопическое определение ионов титана (IV) с использованием реагента конго красный, иммобилизованного на волокне шелкового фиброина. Установлено, что оптимальное комплексообразование происходит в ацетатном буферном растворе при pH=4,6. Максимум светопоглощения комплекса зафиксирован при $\lambda=575$ нм. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации Ti(IV) соблюдается в диапазоне 0,9–1,3 мкг/л. Наличие связи Ti-O в структуре комплекса подтверждено методом ИК-спектроскопии в области 600–500 см^{-1} . Разработанная методика обеспечивает высокую точность и экспрессность анализа микроколичеств титана.

Ключевые слова: титан (IV), конго красный, сорбционная-спектроскопия, шелковый фиброин, комплекс титана, иммобилизация реагента

TITAN (IV) IONLARINI IPAK FIBROIN TOLASIGA IMMOBILLANGAN KONGO QIZILI REAGENTI YORDAMIDA SORBSION-SPEKTROSKOPIK ANIQLASH

Annotatsiya

Ipak fibroini tolasiga immobillangan kongo qizili reagenti yordamida titan (IV) ionlarini sorbsion-spektroskopik aniqlash tadqiq etildi. pH=4,6 bo'lgan asetatli bufer eritmasida kompleks hosil bo'lishining optimal sharoitlari aniqlandi. Kompleksning maksimal nur yutilishi $\lambda=575$ nm sohasida qayd etildi. Optik zichlikning Ti(IV) konsentratsiyasiga bog'liqligi 0,9–1,3 mkg/l diapazonida chiziqli ekanligi aniqlandi. Kompleks tarkibida Ti-O bog'i mavjudligi 600–500 sm^{-1} sohasidagi IQ-spektroskopiya usuli bilan tasdiqlandi. Ishlab chiqilgan metodika titan mikromiqdorlarini tahlil qilishda yuqori aniqlik va ekspresslikni ta'minlaydi.

Kalit so'zlar: titan (IV), kongo qizili, sorbsion-spektroskopiya, ipak fibroini, titan kompleksi, reagentni immobillash.

Введение. Титан (Ti) является одним из наиболее перспективных конструкционных материалов современной техносферы, что обусловлено уникальным сочетанием его физико-химических характеристик: высокой удельной прочности, низкой плотности (4,5 г/см^3) и исключительной коррозионной устойчивости в агрессивных средах. В аэрокосмической индустрии титан и его легированные модификации (в частности, $\alpha+\beta$ -сплавы) выступают в роли безальтернативных материалов для изготовления силовых элементов фюзеляжа, лопаток компрессоров и деталей газотурбинных двигателей. Высокое отношение предела прочности к плотности позволяет существенно снизить общую массу летательных аппаратов при сохранении жесткости конструктивных узлов, что напрямую коррелирует с повышением топливной эффективности и эксплуатационной надежности авиационной техники[1].

Обзор литературы. В последние десятилетия область применения титана значительно расширилась за счет его активного внедрения в клиническую медицину и стоматологию. Высокая биосовместимость металла детерминирована его способностью к мгновенной самопроизвольной пассивации: на поверхности раздела фаз формируется термодинамически стабильный инертный нанослой диоксида титана (TiO_2). Данная оксидная пленка препятствует выходу ионов металла в окружающие ткани и обеспечивает эффект остеоинтеграции - формирования прямой структурной и функциональной связи между живой костной тканью и поверхностью имплантата[2].

Современные клинические данные подтверждают, что использование титановых конструкций в имплантологии позволяет минимизировать риск иммунологического отторжения и сократить сроки реабилитации пациентов. Установлено, что морфология поверхности титановых имплантатов способствует адгезии остеобластов, одновременно проявляя выраженную бактериостатическую активность. Противомикробный эффект предотвращает колонизацию

поверхности патогенными микроорганизмами, что снижает риск развития послеоперационных осложнений (таких как перимплантит) и повышает показатель успешности долгосрочного функционирования протезов в 1,8–2,2 раза в сравнении со сплавами на основе кобальта и хрома или нержавеющей стали. Однако экспоненциальный рост использования соединений титана в промышленности и медицине неизбежно ведет к их накоплению в объектах окружающей среды и биологических жидкостях человека. Несмотря на общую биоинертность, избыточная концентрация ионов титана (IV) может вызывать нежелательные цитотоксические эффекты. В связи с этим, разработка селективных, высокочувствительных и экспрессных методов мониторинга содержания микроколичеств Ti(IV) является актуальной аналитической задачей, имеющей важное значение для экологического контроля и персонализированной медицины[3].

Классическим реагентом для аналитического определения титана является пероксид водорода, который в кислой среде образует с ионами титана (IV) катион пероксотитана желто-оранжевого цвета. Несмотря на то, что чувствительность данного метода ниже по сравнению с другими органическими реагентами, он отличается высокой надежностью при определении высоких концентраций и простотой исполнения. Обычно анализ проводят в среде 5–10-процентной серной кислоты, а оптическую плотность полученного комплекса измеряют при длине волны 410 нм.

Тион, представляющий собой 1,2-дигидроксибензол-3,5-дисульфокислоту, является эффективным реагентом, образующим с титаном очень устойчивые комплексные соединения. Цвет реакции меняется в зависимости от показателя pH среды; в частности, в сильнокислой среде образуется комплекс желтого цвета. Особое преимущество тиона заключается в том, что мешающее влияние ионов железа (III) можно легко устранить путем их восстановления аскорбиновой кислотой. Этот метод широко применяется для фотометрического определения титана в составе почв и минералов [4].

Арсенazo III считается одним из наиболее чувствительных реагентов для определения микроколичеств титана и в сильнокислой среде, преимущественно в 4–9 М соляной кислоте, образует комплексы фиолетово-синего цвета. В этом процессе обеспечение точности анализа достигается при условии, что механизм протекания реакции и стехиометрические коэффициенты правильно уравнены. Сам реагент имеет светло-красную окраску, а максимальное светопоглощение его комплекса с титаном приходится на область 660–665 нм, что позволяет достичь высокой селективности даже в присутствии множества других ионов [5-6].

Диантипириметан является одним из самых характерных и селективных реагентов для титана (IV), образуя желтый комплекс в кислых растворах (1–4 М HCl). Важной особенностью этого реагента является возможность избирательного определения титана в присутствии таких элементов, как алюминий, хром, марганец и никель. Благодаря тому, что стабильность комплекса и интенсивность окраски не изменяются со временем, он используется в качестве стандартного реагента в металлургии и при анализе сплавов сложного состава[8].

Трилон Б, или ЭДТА, выступает основным реагентом при определении титана методом комплексонометрического титрования. Поскольку ионы титана (IV) медленно реагируют с ЭДТА и склонны к гидролизу, обычно используют метод обратного титрования. При этом к пробе добавляется избыток ЭДТА, смесь кипятится в течение определенного времени, а избыточная часть титруется солями цинка или меди в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. В процессе анализа крайне важно, чтобы все химические реакции были правильно уравнены для обеспечения точности и достоверности количественных расчетов[7]. Также известно использование многих реагентов для определения ионов титана [9-10].

Методология исследования. В нашей работе мы получали комплексное соединение ионов титана с реагентом конго красный. Определяли длину волны при которой наблюдалось максимальное светопоглощение и в дальнейшем измеряли светопоглощение комплекса при данной длине волны. Затем опираясь на закон Бугера-Ламберта-Бера определяли область в которой концентрация комплекса изменяется пропорционально светопоглощению.

Анализ и результаты. В нашей работе для определения ионов титана мы использовали реагент конго красный. 0,0001 М раствор конго красного готовили следующим образом. 1,3933 грамм реагента конго красный растворяли в 200 мл воды и готовили в начале 0,01 М раствор реагента. Затем разбавляя его часть с водой в соотношении 1:100 готовили 0,0001 М раствор реагента.

Ионы титана образовали комплексное соединение с реагентом конго красный при участии ацетатного буфера при pH=4,6. Максимальное светопоглощение комплекса наблюдалось при $\lambda=575$ нм, в то время когда для самого реагента максимальное светопоглощение было в области $\lambda=500$ нм.

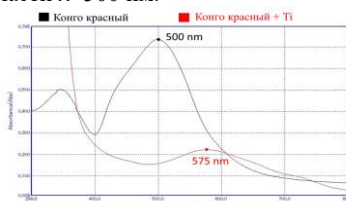


Рисунок-1. Спектры светопоглощения раствора реагента конго красный и комплекса данного реагента с ионами титана (IV)

Полученное комплексное соединение подчинялось закону Бугера-Ламберта-Бера в области $0,9-1,3 \cdot 10^{-6}$ грамм/литр. Что позволило определять концентрацию ионов титана (IV) в растворах с высокой точностью.

Таблица-1. Зависимость светопоглощения раствора комплекса от концентрации

Комплекс (мкг/литр)	A
0,5	0,39
0,6	0,4
0,7	0,4
0,8	0,4
0,9	0,41
1,0	0,46
1,1	0,51

1,2	0,56
1,3	0,61
1,4	0,64
1,5	0,64

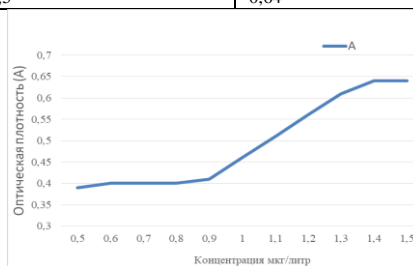


Рисунок 2. Зависимость светопоглощения комплекса от его концентрации

Затем мы иммобилизировали реагент на волокне шелкового фибрина и провели ИК анализ комплекса и установили что в комплексном соединении присутствуют сигналы в областях $600-500\text{ см}^{-1}$, которые подтверждают наличие связей Ti-O в комплексном соединении

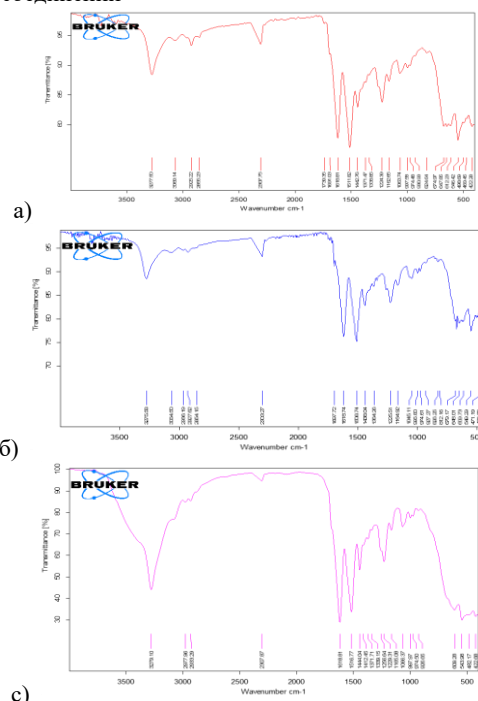


Рисунок-3. ИК анализы: волокно шелковый фиброин (а), волокно шелковый фиброин модифицированное реагентом конго красный (б), комплексное соединение образованное с участием ионов титана (IV) и модифицированного волокна (с).

Выводы. Мы установили что ионы титана (IV) образуют комплексное соединение с реагентом конго красный при участии ацетатного буфера при $\text{pH}=4,6$. И что данное комплексное соединение подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций $0,9-1,3\text{ мкг/литр}$. Что позволит определять концентрацию ионов титана (IV) с высокой точностью. ИК анализы подтвердили наличия связи Ti-O, что подтвердило образование комплексного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

- Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters. - Wiley-VCH, 2003. - 532 p.
- Steinemann, S. G. Titanium - the material of choice? / S. G. Steinemann // Periodontology 2000. - 1998. - Vol. 17. - P. 7-21.
- Geetha, M. Ti based alloys as metallic biomaterials / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia // Progress in Materials Science. - 2009. - Vol. 54, № 3. - P. 397-425.
- Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко, М. Бальцежак. - М.: Мир, 2007. - 565 с.
- Pali, B. Recent advances in spectrophotometric methods for the determination of titanium: A review // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2021. - Vol. 252. - P. 119515.
- Alieva, R. A. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) in environmental samples using a modified sorbent // Journal of Analytical Chemistry. - 2018. - Vol. 73, № 4. - P. 358-364.
- Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals // John Wiley & Sons, 2009. - 1085 p.
- Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / Под ред. С. И. Гусева. - Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1974. - 280 с.
- Рахимов С. Б., Сманова З. А., Мадатов У., Норматов Б. Определение титана(IV) и хрома(VI) с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой и 1,5-дифенилкарбазидом в твердой фазе // Журнал аналитической химии. - 2015. - Т. 70, № 8. - С. 883-887.
- Mardanov A. M., Nagiev Kh. D., Chiragov F. M. Determination of titanium (IV) in natural waters and industrial samples using 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene // Inorganic Materials: Applied Research. - 2020. - Vol. 11. - P. 1205-1210.